

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-172262

(43)公開日 平成6年(1994)6月21日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 69/54		Z 8018-4H		
C 0 8 G 63/08	N P D	7107-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 8 頁)

(21)出願番号	特願平4-350444	(71)出願人	000003034 東亜合成化学工業株式会社 東京都港区西新橋1丁目14番1号
(22)出願日	平成4年(1992)12月3日	(72)発明者	伝田 伸男 愛知県名古屋市港区昭和町17番地の23東亜 合成化学工業株式会社名古屋工場内
		(72)発明者	栗田 秀樹 愛知県名古屋市港区船見町一番地の1東亜 合成化学工業株式会社名古屋総合研究所内
		(72)発明者	鈴木 邦彦 愛知県名古屋市港区昭和町17番地の23東亜 合成化学工業株式会社名古屋工場内

(54)【発明の名称】 ラクトン変性アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの製造方法

(57)【要約】

【目的】ラクトン変性(メタ)アクリル酸エステルを、簡便な方法でかつ低温、短時間で製造することができる方法を提供する。

【構成】(メタ)アクリル酸エステルとラクトンを酸性触媒存在下に反応させる、分子末端の一方に(メタ)アクリロイルオキシ基を有し、他方に(メタ)アクリル酸エステル残基を有するラクトンの開環体又は開環重合体であるラクトン変性(メタ)アクリル酸エステルの製造方法。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 アクリル酸エステル及び／又はメタクリル酸エステルとラクトンを酸性触媒存在下に反応させることを特徴とする、分子末端の一方にアクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を有し、他方にアクリル酸エステル又はメタクリル酸エステル残基を有するラクトンの開環体又は開環重合体であるラクトン変性アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子線或いは紫外線等の活性エネルギー線の照射により、又は常温で或いは加熱により硬化可能な、室温で液状のラクトン変性アクリル酸エステル又はメタクリル酸エステルの製造方法に関するものであり、本発明により得られる化合物は、塗料、印刷インキ等の各種産業分野において利用され得るものである。尚、以下においては、アクリル酸エステル及び／又はメタクリル酸エステルを（メタ）アクリル酸エステル、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を（メタ）アクリロイルオキシ基、アクリル酸及び／又はメタクリル酸を（メタ）アクリル酸と表す。

【0002】

【従来の技術】 紫外線又は電子線硬化樹脂の応用分野は、近年大きな広がりを見せている。これら紫外線又は電子線硬化樹脂の成分は、基本成分としてモノマーとオリゴマーからなり、紫外線硬化樹脂はこれらの成分と光重合開始剤から構成されている。オリゴマーは一般に粘度の高いものが多く、その使用に当っては希釈剤として適当なモノマーを選択することが重要になってくる。応用分野が広がるにつれて、それぞれの用途に合ったモノマーの開発が活発に行われており、特徴あるモノマーが開発されてきた。

【0003】 これらのモノマーの中で、（メタ）アクリル酸エステル系モノマーは、種々の条件を満たすモノマーとして頻繁に使用されているものであるが、これらの中には臭気や毒性が強い物もあるため、臭気や毒性の無い（メタ）アクリル酸エステル系モノマーを開発することが重要になる。これらの目的を達成するための改良手段として、下記2法が知られている。

1. アルキレンオキシド（例えば、エチレンオキシド、プロピレンオキシド）を付加させた高分子量アルコールを用いて、（メタ）アクリル酸エステルの分子量を増大させる。

2. ラクトン（例えばカプロラクトン、バレロラクトン）とアルコールを用いて、高分子量の（メタ）アクリル酸エステルとする。

【0004】 上記2により得られる化合物は、分子末端の一方に（メタ）アクリロイルオキシ基を有し、他方にラクトンの開環体又は開環重合体を介して（メタ）アクリル酸エステル中のアルコール部位に由来する（メタ）

2

アクリル酸エステル残基を有するラクトン変性（メタ）アクリル酸エステルであり、該ラクトン変性（メタ）アクリル酸エステルは、臭気や皮膚刺激性（P I I）が低く、組成物に配合して得られる硬化物のT_gを低下させることが可能なものである。該ラクトン変性（メタ）アクリル酸エステルの製造方法としては、従来、触媒の存在下に高温でアルコールとラクトンを反応させラクトン変性アルコールを合成した後、このラクトン変性アルコールと（メタ）アクリル酸とを、酸性触媒の存在下脱水溶媒を使用してエステル化反応させる方法、及び（メタ）アクリル酸とラクトン類を反応させ、ラクトン変性（メタ）アクリル酸を合成した後、さらにこれとアルコールをエステル化反応させる方法により製造されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、上記製造方法でラクトン変性（メタ）アクリル酸エステルを製造する場合、いずれも2段で反応を行う必要があるため工程が複雑になり、またいずれの反応においても高温、長時間の条件が必要であるという欠点を有する。本発明者らは、簡便な方法でかつ低温、短時間でラクトン変性（メタ）アクリル酸エステル類を製造することができる方法を見出すため鋭意検討を行ったのである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明は、（メタ）アクリル酸エステルとラクトンを酸性触媒存在下に反応させることを特徴とする、分子末端の一方に（メタ）アクリロイルオキシ基を有し、他方に（メタ）アクリル酸エステル残基を有するラクトンの開環体又は開環重合体であるラクトン変性（メタ）アクリル酸エステルの製造方法に関するものである。以下に本発明について詳細に説明する。

【0007】 本発明で用いる（メタ）アクリル酸エステルは、通常の市販品が使用できる。（メタ）アクリル酸エステルの代表的具体例としては、（メタ）アクリル酸メチル、（メタ）アクリル酸エチル、（メタ）アクリル酸ブチル、（メタ）アクリル酸ターシャリーブチル、（メタ）アクリル酸シクロヘキシル、（メタ）アクリル酸-2-エチルヘキシル、（メタ）アクリル酸ラウリル、（メタ）アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、エチレンオキシド変性フェノール（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性ノニルフェノール（メタ）アクリレート、ω-カルボキシポリカプロラクトンモノ（メタ）アクリレート、2ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレート、（メタ）アクリル酸ダイマー等のモノ（メタ）アクリル酸エステル、エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパントリ

(メタ) アクリレート、エチレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、プロピレンオキシド変性トリメチロールプロパントリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールトリ (メタ) アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、エチレンオキシド変性ペンタエリスリトールテトラ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールペンタ (メタ) アクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサ (メタ) アクリレート、ビスフェノールAジアクリレート、エチレンオキシド変性ビスフェノールAジアクリレート、ウレタン (メタ) アクリレート、ポリエステル (メタ) アクリレート等のポリ (メタ) アクリル酸エステルを挙げることができる。

【0008】ラクトンは、6員環以上のラクトンを使用することが開環反応がスムーズに進行するため好ましく、具体的には δ -バレロラクトン、 β -メチルー δ -バレロラクトン、 ϵ -カプロラクトン、トリメチルカプロラクトン等があげられ、特に ϵ -カプロラクトンを使用することが好ましい。(メタ) アクリル酸エステルに対するラクトンの使用量は、目的物の分子量及び粘度に応じて決まる量であり、又触媒の種類及び量、溶媒の種類及び量等により影響を受けるが、モノ (メタ) アクリル酸エステルを使用する場合1モルに対し0.1~100モルが好ましく、より好ましくは0.2~20モルであり、ポリ (メタ) アクリル酸エステルを使用する場合は、ポリ (メタ) アクリル酸エステル中の全 (メタ) アクリル基1モルに対し0.01~100モルが好ましく、より好ましくは0.05~20モルである。モノ (メタ) アクリル酸エステル1モルに対するラクトンの使用量が100モルを越える場合は、製造中粘度が高くなりすぎ反応の続行が困難になる恐れがあり、又ポリ (メタ) アクリル酸エステル中の全 (メタ) アクリル基1モルに対するラクトンの使用量が100モルを越える場合についても同様である。尚、本発明における反応原料の理論的比率は、ラクトンに由来する単位の繰り返し数が例えば1の場合、(メタ) アクリル酸エステル中の (メタ) アクリロイル基1モル当たりラクトン1モルである。しかしながら、等モルの原料を用いても、実際の反応においては、例えば後記する実施例の様な条件では、ラクトンに由来する単位の繰り返し数が平均値として3前後のラクトン変性 (メタ) アクリル酸エステルを生成する。この場合、ラクトンとの反応に関与しない原料の (メタ) アクリル酸エステルは、未反応物として反応系に残存し、反応時の溶剤として機能する他、反応生成物をそのまま硬化性組成物として用いるときは、希釈剤として利用される。又、ラクトンの使用量を理論量より少なくしてエステル化反応を行ったときの過剰量の原料 (メタ) アクリル酸エステルの機能及び利用性も同様

である。

【0009】本発明に使用しうる酸性触媒としては、塩化アルミニウム、塩化第二スズ等のルイス酸、硫酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、スルホン酸型イオン交換樹脂等のプレンステッド酸、リンモリブテン酸、リンタングステン酸リンモリブトタングステン酸、ケイタングステン酸、ケイモリブテン酸等のヘテロポリ酸、シリカ、アルミナ、ゼオライト等の固体酸が挙げられるが、反応液に溶解する触媒が良く、硫酸、p-トルエンスルホン酸、ベンゼンスルホン酸、ヘテロポリ酸が好ましい。酸性触媒の使用量は、目的とする生成物の平均重合度によって異なるが、(メタ) アクリル酸エステル及びラクトンの合計量100重量部に対して0.1~50重量部が好ましく、1~20重量部がさらに好ましい。スルホン酸型イオン交換樹脂を用いる場合には、硫酸、p-トルエンスルホン酸等に比べ多量必要とする。

【0010】本発明は、無溶媒で反応を行うことが、反応速度が速くなるため好ましいが、必要に応じて溶媒を使用することもできる。使用しうる溶媒としては、(メタ) アクリル酸エステル、ラクトン及び酸性触媒と反応しないものであり、具体的にはベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素が挙げられる。

【0011】本発明のラクトン変性 (メタ) アクリル酸エステルの製造方法を具体的に述べると、(メタ) アクリル酸エステル及びラクトンの合計量100重量部に対し酸性触媒0.1~50重量部及び必要に応じて重合防止剤として例えばハイドロキノン、ハイドロキノンモノメチルエーテル、ジブチルヒドロキシトルエン (BH T)、フェノチアジン等を0.01~0.5重量部加え、反応温度40~150℃好ましくは60~110℃でラクトン類を一括又は連続的に加えて反応させる。溶媒を使用する場合の溶媒の量としては、反応液中好ましくは95重量%以下の濃度で使用できる。反応終了後、ラクトン変性 (メタ) アクリル酸エステル含む反応液は、中和、吸着等の処理により反応液から酸性触媒を除去し、又必要に応じて水洗、蒸留等を行い精製する。これらの操作により、(メタ) アクリル酸エステルの (メタ) アクリロイルオキシ基と (メタ) アクリル酸エステル残基との間に、開環したラクトン或いは開環重合したラクトンが挿入した本発明の目的とする生成物を得ることができる。得られたラクトン変性 (メタ) アクリル酸エステルの構造は、NMR、元素分析、GPC、二重結合等の測定により同定確認することができる。

【0012】本発明により得られるラクトン変性 (メタ) アクリル酸エステルは、モノ (メタ) アクリル酸エステル又はポリ (メタ) アクリル酸エステルであり、これらは電子線或いは紫外線等の活性エネルギー線の照射により、又は常温或いは加熱によって硬化可能なものであり、単独で或いは各種組成物に配合して、塗料、印刷

5

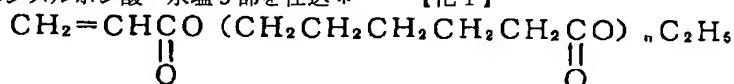
インキ等の各種産業分野において使用することができる。

【0013】

【実施例】以下に実施例をあげて、本発明をさらに具体的に説明する。尚、各例における部は重量部を意味し、収量は得られた生成物重量の仕込みの（メタ）アクリル酸エステル及びラクTONの合計重量に対する百分率を示す。

実施例1

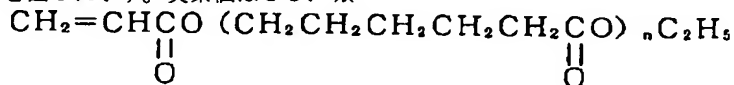
攪拌機、環流冷却器、温度計を備えたガラスフラスコに、アクリル酸エチル42.52部、ε-カプロラクTON48.47部、ヒドロキノンモノメチルエーテル0.02部、p-トルエンスルホン酸一水塩9部を仕込*



(n=1~8, $\bar{n} \approx 3.1$)

【0015】比較例1

実施例1と同様のガラスフラスコに、アクリル酸55.76部、ε-カプロラクTON35.22部、p-トルエンスルホン酸一水塩9部、ヒドロキノンモノメチルエーテル0.02部を仕込み、80℃で6時間反応させた。反応液にトルエン100部を追加し、10%苛性ソーダ水溶液を反応液中の酸触媒に対し4倍モル添加し触媒の除去を行った。重液を分離後、軽液に50部の水を加え、水洗を2回行った。この軽液にエチルアルコール9.36部、p-トルエンスルホン酸一水塩0.99部、ヒドロキノンモノメチルエーテル0.01部、塩化第一銅0.05部を仕込み、92~120℃でエステル化反応を8時間行った。反応終了後、反応液に10%苛性ソーダ水溶液を反応液中の酸性触媒に対して1.2倍モル添加し、中和処理を行い反応液中の触媒を除去した。重液を分離後、軽液に50部の水を加え、水洗を行い、軽液中のトルエンを減圧下に留去した。得られた生成物の収量は85%であった。得られた生成物のGPCを図4、NMRチャートを図5に示す。臭素価は33。※



(n=1~8, $\bar{n} \approx 3.4$)

【0018】実施例3

メタクリル酸メチル42.52部、ε-カプロラクTON48.47部、ヒドロキノンモノメチルエーテル0.02部、p-トルエンスルホン酸一水塩9部を使用し、実施例1と同条件で反応した。反応液をGPCにより測定したところ、ε-カプロラクTONの反応率は、ほぼ100%であった。反応液を実施例1と同様に精製したと

6

※み、攪拌下に80℃、6時間反応させた。反応液をGPCにより測定したところ、ε-カプロラクTONの反応率は、ほぼ100%であった。反応液を冷却後、トルエン100部を追加し充分混合した後、50部の水を加え2回水洗した。その後、トルエンを80℃で減圧下に留去した。得られた生成物の収量は85%であった。得られた生成物のGPCを図1、NMRチャートを図2、赤外吸収スペクトルを図3に示す。臭素価は35。1g Br₂ / 100gであった。又、色調、粘度、酸価を測定した結果を表1に示す。得られた生成物の示性式は、化1の通りである。

【0014】

【化1】

※9g Br₂ / 100gであった。

20 【0016】実施例2

アクリル酸エチル44.39部、ε-カプロラクTON50.60部、ヒドロキノンモノメチルエーテル0.02部、リンタングステン酸5部を使用し、実施例1と同条件で反応した。反応液をGPCにより測定したところ、ε-カプロラクTONの反応率は、ほぼ100%であった。反応液を冷却後、トルエン100部を追加し混合した後、10%苛性ソーダ水溶液を反応液中の酸性触媒に対して1.2倍モル添加し、中和処理を行い反応液中の触媒を除去した。重液を分離後、軽液に33部の水を加え、水洗を行い、軽液中のトルエンを80℃で減圧下に留去した。得られた生成物の収量は66.7%であった。得られた生成物のGPCを図6に示す。色調、粘度、酸価を測定した結果を表1に示す。得られた生成物の示性式は、化2の通りである。

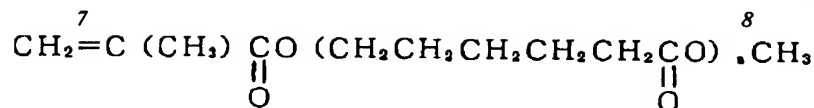
【0017】

【化2】

ころ、得られた生成物の収量は93%であった。得られた生成物のGPCを図7に示す。色調、粘度、酸価を測定した結果を表1に示す。得られた生成物の示性式は、化3の通りである。

【0019】

【化3】



($n=1\sim 8$, $\bar{n}\approx 3.6$)

【0020】実施例4

エチレンオキシド変性ビスフェノールAジアクリレート(エチレンオキシド付加数 ≈ 4)70.96部、 ϵ -カプロラクトン20.02部、ヒドロキノンモノメチルエーテル0.02部、p-トルエンスルホン酸一水塩9部を使用し、実施例1と同条件で反応した。反応液をGPCにより測定したところ、 ϵ -カプロラクトンの反応率は、ほぼ100%であった。反応液を実施例1と同様に精製したところ、得られた生成物の収量は83.7%であった。得られた生成物の色調、粘度、酸価を測定した結果を表1に示す。

【0021】実施例5

トリメチロールプロパントリアクリレート77.13部、 ϵ -カプロラクトン14.85部、ヒドロキノンモノメチルエーテル0.02部、p-トルエンスルホン酸一水塩9部を使用し、実施例1と同条件で反応した。反応液をGPCにより測定したところ、 ϵ -カプロラクトンの反応率は、ほぼ100%であった。反応液を実施例1と同様に精製したところ、得られた生成物の収量は80.9%であった。得られた生成物の色調、粘度、酸価を測定した結果を表1に示す。

【0022】実施例6

ガラスフラスコにジペンタエリスリトールヘキサアクリレート82.41部、 ϵ -カプロラクトン8.57部、ヒドロキノンモノメチルエーテル0.02部、p-トルエンスルホン酸一水塩9部を使用し、実施例1と同条件で反応した。反応液をGPCにより測定したところ、 ϵ -カプロラクトンの反応率は、ほぼ100%であった。反応液を実施例1と同様に精製したところ、得られた生成物の収量は78%であった。得られた生成物の色調、粘度、酸価を測定した結果を表1に示す。

【0023】

【表1】

実施例	色調 (APHA)	粘度 (cps/25℃)	酸価 (mg KOH/g)
1	250	19.2	0.80
2	300	28.5	0.27
3	700	28.7	0.06
4	800	1,160	0.47
5	170	170	0.87
6	220	13,286	1.23

【0024】

【発明の効果】本発明のラクトン変性(メタ)アクリル酸エステルの製造方法によれば、複雑な工程を必要とせず1段で、又低温、短時間で目的物を製造することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた生成物のゲルパーミエーションクロマトグラムである。

【図2】実施例1で得られた生成物のNMR分析チャートである。

【図3】実施例1で得られた生成物の赤外吸収スペクトルである。

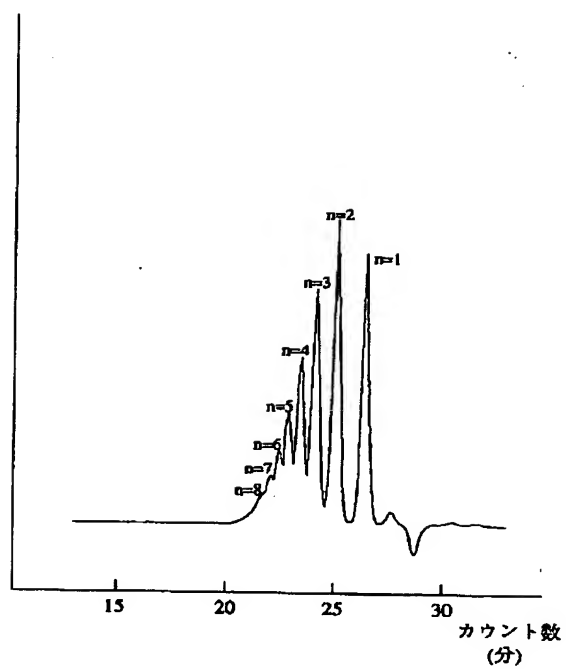
【図4】比較例1で得られた生成物のゲルパーミエーションクロマトグラムである。

【図5】比較例1で得られた生成物のNMR分析チャートである。

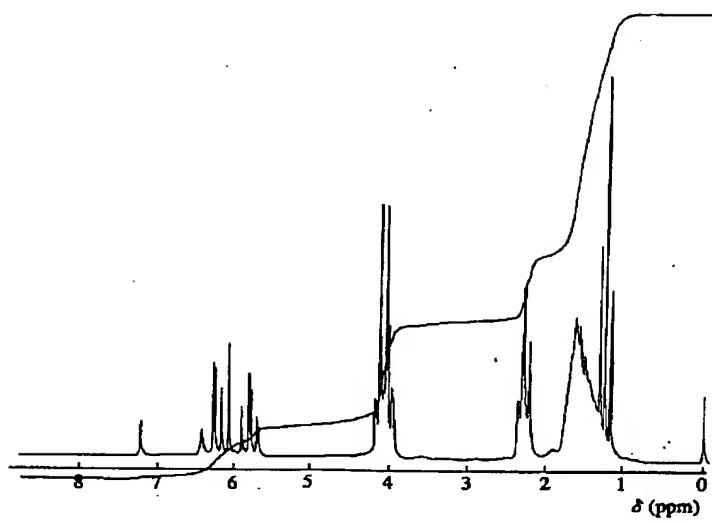
【図6】実施例2で得られた生成物のゲルパーミエーションクロマトグラムである。

【図7】実施例3で得られた生成物のゲルパーミエーションクロマトグラムである。

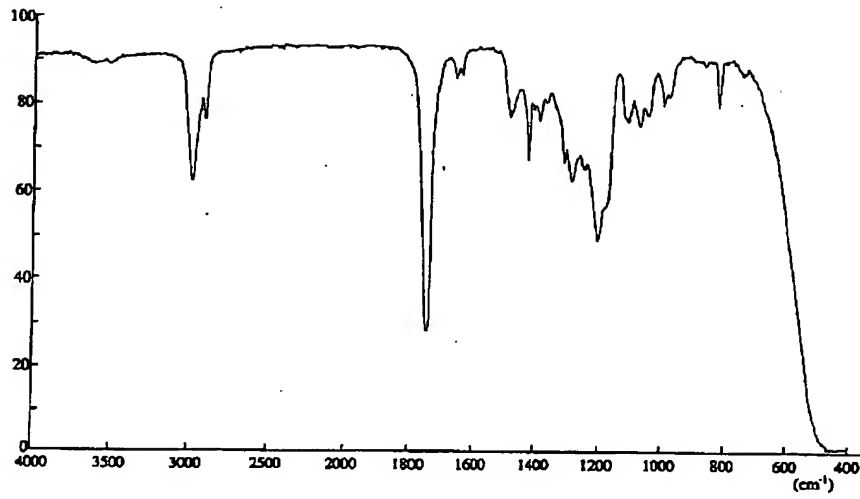
【図1】



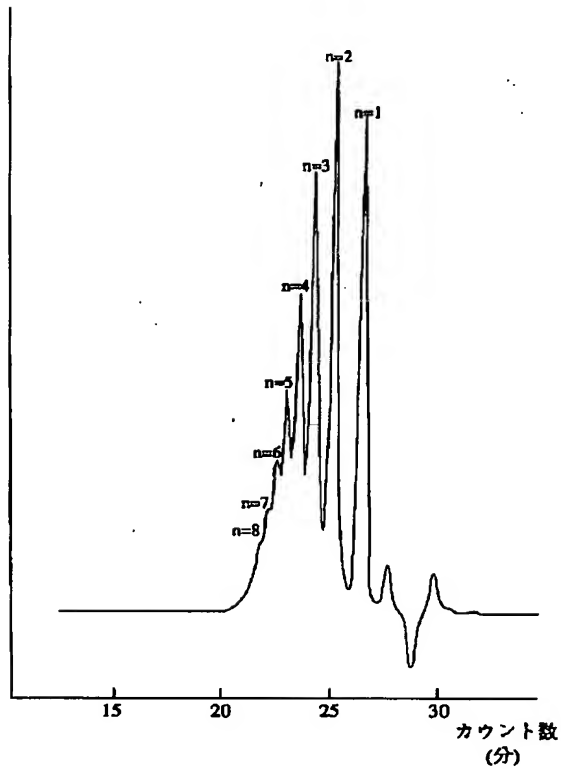
【図2】



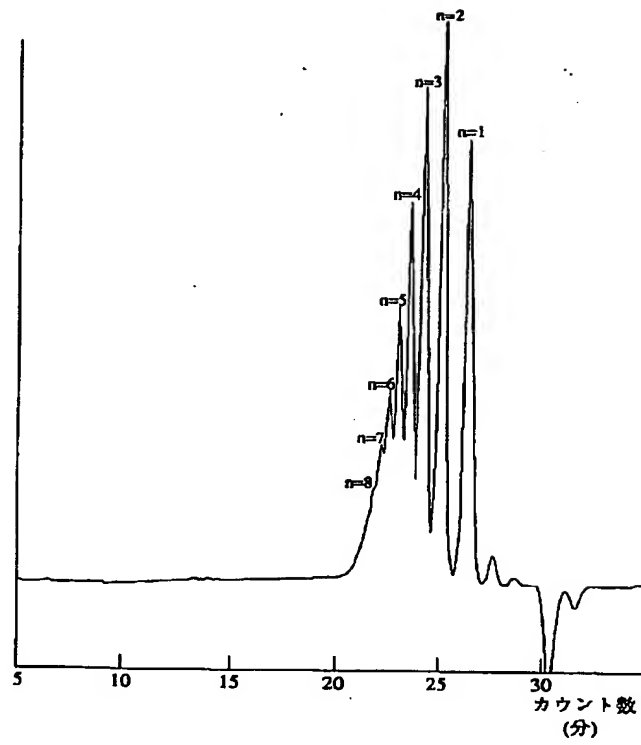
【図3】



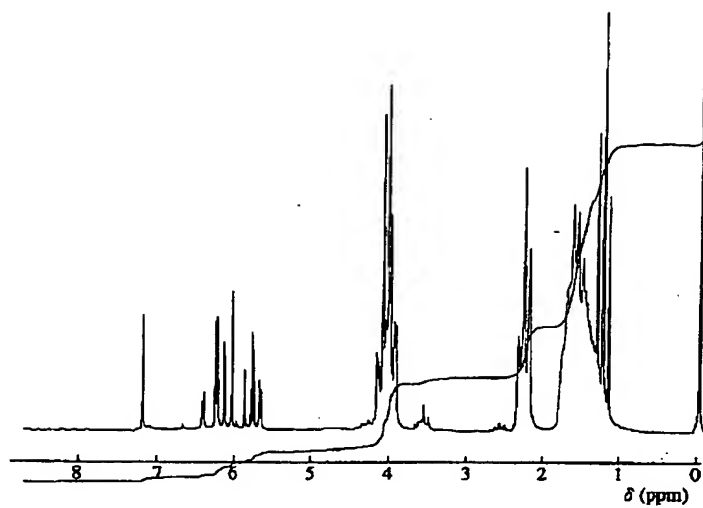
【図4】



【図6】



【図5】



【図7】

